

10637130
10/27/03

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開 号

特開平9-316271

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G S		C 0 8 L 29/04	L G S
C 0 8 F 8/28	M G Z		C 0 8 F 8/28	M G Z
C 0 8 L 5/04	L A W		C 0 8 L 5/04	L A W

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-138239

(22) 出願日 平成8年(1996)5月31日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 藤井 弘明

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(72) 発明者 阿部 匡信

岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 球状の含水ゲル

(57) 【要約】

【解決手段】 アセタール化ポリビニルアルコールからなる球状の含水ゲル。

【効果】 本発明の球状の含水ゲルは、微生物の棲息性がよく、かつ含水ゲルからのPVAの溶出が激減し、曝気槽での泡立ちがなく、処理水のCODの上昇がなくなる。また、含水ゲルの劣化も起こりにくく耐久性が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アセタール化ポリビニルアルコールからなる球状の含水ゲル。

【請求項2】 高分子多糖類を含有する請求項1記載の球状の含水ゲル。

【請求項3】 ポリビニルアルコール（A）およびカチオンとの接触によりゲル化する能力を有する水溶性高分子多糖類（B）を含有する混合水溶液の液滴を、カチオン化合物と接触させることにより、球状に成形した後、ポリビニルアルコールをアセタール化することを特徴とする請求項1または2記載の球状の含水ゲルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排水処理などに用いられる含水ゲルに関する。

【0002】

【従来の技術】高分子含水ゲルは、生体触媒の担体、保水剤、保冷剤、眼・皮膚・関節などの生体ゲルの代替、薬物の徐放材、アクチュエーターの基材として、その研究が盛んである。これらの含水ゲルの原料となる高分子素材としては、寒天、アルギン酸塩、カラギーナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、光硬化性樹脂などがある。排水処理などに用いる担体としては、含水率が高いこと、酸素や基質の透過性に優れていること、生体との親和性が高いことなどが要求され、特に、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）はこれらの条件を満たす材料として優れている。従来、排水処理用担体、バイオリクター用担体としては、PVAとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させて球状化した後、凍結解凍を行なう方法（特開昭64-43188号）、PVA水溶液を鋳型に注入後、凍結部分脱水を行なう方法（特開昭58-36630号）などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】凍結法によるPVAゲルは物理的な結晶化によるゲルであることから、その結晶化は不十分である。したがって、従来のPVAゲルは、水中へのPVAの溶出が大きく、排水処理に用いた場合には曝気槽で泡立ったり、処理水のCODが増加するなどの問題が生じたり、排水処理に長期間使用するとゲル基材が劣化しやすいという問題点もある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アセタール化ポリビニルアルコールからなる球状の含水ゲル；ならびにポリビニルアルコール（A）およびカチオンとの接触によりゲル化する能力を有する水溶性高分子多糖類（B）を含有する混合水溶液の液滴を、カチオン化合物と接触させることにより、球状に成形した後、ポリビニルアルコ

ールをアセタール化することを特徴とするアセタール化ポリビニルアルコールからなる球状の含水ゲルの製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の球状の含水ゲルについて詳細に説明する。本発明に用いるPVAの平均重合度は1000以上が好ましく、1500以上が特に好ましい。PVAの平均重合度の上限は特に制限はないが、20000以下が好ましく、10000以下がより好ましく、5000以下が特に好ましい。PVAのケン化度は、95モル%以上が好ましく、特に98モル%以上が好ましい。

【0006】本発明の球状の含水ゲルを成形するために、PVA水溶液を調整する。PVA水溶液の濃度としては、ゲルの強度面からは高いほうが好ましく、微生物の棲息性からは低いほうが好ましい。したがって、PVA水溶液の濃度は、1～40重量%が好ましく、3～20重量%がより好ましい。

【0007】次に、PVA（A）水溶液に、カチオンとの接触によりゲル化する能力を有する水溶性高分子多糖類（B）を混合する。水溶性高分子多糖類としては、アルギン酸のアルカリ金属塩、カラギーナン、マンナン、キトサンなどが挙げられ、特にアルギン酸のアルカリ金属塩が好ましい。水溶性高分子多糖類の水溶液の濃度は、0.1～10重量%が好ましく、0.2～5重量%がより好ましい。成分（A）と成分（B）との混合水溶液には、ゲル化を阻害しない範囲で、微生物、酵素、倍値、ゲルを多孔性にするための物質（生分解性物質、溶解性物質）、ゲルの補強材などの各種の成分を添加してもよい。

【0008】上記の混合水溶液は、管状の口金から滴下させるか、または噴霧口金から滴下させることにより液滴を形成させた後、カチオン化合物と接触させる。混合水溶液の液滴は、表面張力により球状となり、カチオン化合物との接触により瞬時にゲル化する。球状の成形物の直径は、口金の直径、吐出圧および混合水溶液の粘度を調節することにより、1～10mm程度に設定される。カチオン化合物としては、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオンなどのアルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、ニッケルイオン、セリウムイオンなどの多価金属イオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0009】次に、球状の成形物に含まれるPVAをアセタール化する。PVAをアセタール化するためには、球状の成形物を、アルデヒド化合物および酸を含む水溶液と接触させる。アルデヒド化合物としては、グリオキサール、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、スクシナルデヒド、マロンジアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ノナ

ンジアルなどが挙げられる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸などの無機酸、シュウ酸、酢酸などの有機酸が挙げられる。

【0010】アルデヒド化合物の濃度は0.1～5モル／リットルが好ましく、酸の濃度は1～6モル／リットルが好ましい。アルデヒド化合物および酸を含む水溶液には、アセタール化を阻害しない範囲で、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの成形物の過度の膨潤や溶解を抑制する物質を添加してもよい。PVAのアセタール化度としては10～50モル％が好ましく、20～40モル％がより好ましい。アセタール化度が低すぎると、耐水性が不十分であり、逆に、アセタール化度が高すぎると、PVAが疎水化され、微生物の棲息性が低下したり、網目構造が崩壊してしまうことがある。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下の実施例において特に断りのない限り、「％」とは「重量％」を意味する。

【0012】実施例1

(株)クラレ製のPVA(平均重合度1700、ケン化度99.8モル％)8％およびアルギン酸ナトリウム1％の混合水溶液を、先端に内径3mmのノズルを取り付けたシリコンチューブを装着したローラーポンプにより、5ミリリットル／分の速度で送液し、スターラーで攪拌した濃度0.1モル／リットルの塩化カルシウム水溶液に滴下した。滴下した液滴は塩化カルシウム水溶液中で球状化して沈降した。この球状の成形物を、ホルムアルデヒド30g／リットル、硫酸200g／リットル、硫酸ナトリウム150g／リットルの30℃の水溶液に100分間浸漬した後、水洗した。その結果、直径約4mmの柔軟性に富んだ球状の含水ゲルが得られた。この含水ゲルのホルマル化度は35モル％であった。この含水ゲルの耐水性、耐久性および微生物棲息性を確認するため、下記に示す方法により、溶出試験、耐久試験およびTOC除去試験を実施した。その結果を表1に示す。

【0013】溶出試験： 含水ゲル50gに対して、水500gを加え、30℃で1週間攪拌した時のゲル1kg当たりのPVA溶出量を測定した。

耐久試験： 含水ゲル500gを(株)クラレ岡山工場の排水処理槽に浸漬し、1年後の重量保持率を測定した。

TOC除去試験： 含水ゲル500gを(株)クラレ岡

山工場の排水処理槽に1カ月間浸漬後、100gを取り出し、TOC500mg／リットルに調整した排水1リットル中に入れて曝気し、ゲル1kg当たりのTOC除去速度を測定した。さらに、曝気中のゲルの流動状態を観察した。

【0014】実施例2

球状の成形物を浸漬する水溶液をホルムアルデヒド80g／リットル、硫酸100g／リットルの50℃の水溶液に変更し、浸漬時間を120分間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして球状の含水ゲルを得た。その結果、直径約5mmの柔軟性に富んだ球状の含水ゲルが得られた。この含水ゲルのホルマル化度は40モル％であった。実施例1と同様にして、含水ゲルの溶出試験、耐久試験およびTOC除去試験を実施した。その結果を表1に示す。

【0015】実施例3

球状の成形物を浸漬する水溶液をグルタルアルデヒド5g／リットル、硫酸10g／リットルの40℃の水溶液に変更し、浸漬時間を60分間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして球状の含水ゲルを得た。その結果、直径約4mmの柔軟性に富んだ球状の含水ゲルが得られた。この含水ゲルのホルマル化度は25モル％であった。実施例1と同様にして、含水ゲルの溶出試験、耐久試験およびTOC除去試験を実施した。その結果を表1に示す。

【0016】比較例1

実施例1と同様にして得られた球状の成形物をトレイに入れ、-20℃の冷凍庫で24時間凍結させ、室温で解凍した。その結果、直径約4mmの球状の含水ゲルが得られた。この含水ゲルのホルマル化度は0モル％であった。実施例1と同様にして、含水ゲルの溶出試験、耐久試験およびTOC除去試験を実施した。その結果を表1に示す。

【0017】比較例2

実施例1と同様にして得られた混合水溶液を、厚さ4mmになるように、トレイに流延し、-20℃の冷凍庫で12時間凍結させ、室温で解凍した。この板状の成形物を4mm角に切断した。この含水ゲルのホルマル化度は0モル％であった。実施例1と同様にして、含水ゲルの溶出試験、耐久試験およびTOC除去試験を実施した。その結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

	アセタール 化度 (モル%)	溶出試験	耐久試験	TOC除去試験	
		PVA溶出量 (g-PVA /kg-ゲル)	重量保持率 (%)	TOC除去速度 ($\mu\text{g-TOC} / \text{kg-ゲル} \cdot \text{h}$)	流動状態
実施例1	35	0.02	98.1	855	○
実施例2	40	0.03	98.9	894	○
実施例3	25	0.03	99.9	880	○
比較例1	0	16.7	62.9	823	○
比較例2	0	28.5	54.9	817	×

【0019】(表1の流動状態の記号)

○: ゲルの流動が均一

×: ゲルの流動が不均一

【0020】

【発明の効果】本発明の球状の含水ゲルは、微生物の棲

息性がよく、かつ含水ゲルからのPVAの溶出が激減し、曝気槽での泡立ちがなく、処理水のCODの上昇がなくなる。また、含水ゲルの劣化も起こりにくく耐久性が向上する。